

CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-Na₂O-CrO_x 炉渣中 铬氧化物间的氧化还原平衡^①

陈四红¹, 杨 建¹, 薛向欣¹, 陈 韧¹, 崔志英²

(1. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004; 2. 沈阳市煤气总公司, 沈阳 110015)

摘 要: 采用化学平衡法研究了 1 673 和 1 773 K 下 CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-Na₂O-CrO_x 渣系中铬氧化物间的氧化还原平衡。在实验条件下, 渣中铬氧化物主要以 Cr²⁺ 形式存在。 $\lg [x(\text{Cr}^{2+})/x(\text{Cr}^{3+})]$ 与 $-\lg p(\text{O}_2)$ 呈线性关系, 斜率在 1/4 左右, 与理论分析相符。 $x(\text{Cr}^{2+})/x(\text{Cr}^{3+})$ 随碱度的增加而减小, 随氧分压的降低、温度升高和铬氧化物总量的增加而增大。

关键词: 铬渣; 铬氧化物; 氧化还原平衡

中图分类号: TF 534.2, TF 533.27

文献标识码: A

铬作为过渡族金属元素, 受其原子结构的影响, 其价态可变, 随条件的变化可形成多种化合物^[1]。铬具有优异的抗腐蚀性能, 是很多特种钢和有色合金的合金元素, 在热核反应堆材料中也有重要用途^[2]。而我国铬矿储量相对贫乏, 因此必须对这一战略性资源进行合理的开发和利用。在利用铬矿冶炼铬铁和对钢液进行合金化的实际生产工艺中, 都存在铬氧化物由高价态向低价态转变的过程。因此有必要对铬氧化物间的氧化还原平衡进行深入研究。目前仅有国外 Froberg 等^[3~10]对铬氧化物的氧化还原平衡与碱度、气氛和温度之间的关系进行了有限的研究, 而对铬氧化物总含量的影响却没有涉及, 其所选渣系多为三元或四元渣系。本文作者拟以与实际炉渣成分相近的 CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-Na₂O-CrO_x 渣系为研究对象, 研究氧分压、温度、碱度和铬氧化物总含量对渣中铬氧化物氧化还原平衡的影响。

1 实验

1.1 实验设备

采用二硅化钼高温炉, 结合 DWT-703 温度控制仪和经校准的 PtRh6-PtRh10 热电偶控温, 而恒温带采用 UT-31a 型电位差计结合 XMT 型数显温度表及 PtRh6-PtRh30 热电偶测温。除化渣过程用石墨坩埚, 其它坩埚均由 $\phi 24$ mm 钼棒加工而成。

1.2 实验方法

由 CO-CO₂ 混合气体控制氧分压, 并配入氩气以防止热扩散。其中通过高纯 CO₂ 气瓶获得 CO₂, 利用甲酸滴入盛有 80 °C 浓硫酸的烧瓶中反应生成 CO。实验中所用的气体全部经过净化系统, 采用硅胶、分子筛和 P₂O₅ 三级脱水, 通过 KOH 脱去 CO 中的 CO₂, 氩气则经金属镁屑(600 °C)和海绵钛(900 °C)二级脱氧。净化后的 CO, CO₂ 和氩气, 分别用经标定校准的毛细管流量计控制流量, 在混合器中混合后, 通入实验炉内。

实验原料 CrO₃, SiO₂, Al₂O₃, MgO, CaCO₃, Na₂CO₃ 均为分析纯试剂, CaCO₃ 和 Na₂CO₃ 在高温下分解生成 CaO 和 Na₂O。按表 1 给定的成分配制碱度 $R(m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2))$ 分别为 0.6(1[#])和 1.0(2[#])的母渣, 经混匀、压块后置于石墨坩埚中, 加热至 1 400 °C 并恒温 1 h 后, 取出冷却, 破碎至 74 μm 以下制得母渣。向母渣中添加不同量的 CrO₃ 制成实验用渣。

表 1 母渣成分表

Table 1 Composition of matrix-slugs (%)					
No.	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O
1 [#]	22.5	37.5	20.0	10.0	10.0
2 [#]	30.0	30.0	20.0	10.0	10.0

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59574012)

收稿日期: 2002-04-04; 修订日期: 2002-08-14

作者简介: 陈四红(1976-), 男, 博士研究生
83978107, E-mail: Shchen@imr.ac.cn

通讯联系人: 陈四红, 中国科学院金属研究所工程中心, 沈阳 110016; 电话: (024)

称取适量渣放入钼坩埚中,置于加热炉恒温带处,密封后程序升温,同时通入 Ar 气。脱氧炉和 CO 造气炉提前 1 h 升温,以确保反应时 Ar 气的洁净和 CO 的正常供应。1 300 °C 后通入经净化的 CO,达设定工作温度时,通入根据所需氧分压配制的 CO-CO₂ 混合气。反应达平衡后继续充 Ar 气 10 min,然后开炉取样并将其在 N₂ 保护下于水中淬冷。

将渣样磨至 89 μm 以下,采用化学物相分析法分析渣中不同价态铬氧化物的质量分数。

1.3 平衡实验条件的选取

实验中炉渣碱度分别取 0.6 和 1.0,炉渣中 CrO₃ 含量取 5%,8%,12% 3 个水平。温度选取 1 673 和 1 773 K 两个值。为避免钼坩埚的氧化,经计算后选取了 10⁻¹¹,10⁻¹³ 和 10⁻¹⁵ MPa 3 种不同的氧分压^[11]。温度与氧分压的对应如表 2 所示。

表 2 温度与氧分压的对应表

Table 2 Oxygen partial pressures at experimental temperatures

$p(\text{O}_2)/\text{MPa}$	$p(\text{CO})/p(\text{CO}_2)$	
	1 673 K	1 773 K
10 ⁻¹¹	4.786	14.95
10 ⁻¹³	47.86	149.5
10 ⁻¹⁵	478.6	1 495

选取最不利于氧化还原反应达平衡的实验条件(表 3)进行预备实验,通过分样恒条件法确定反应平衡时间。试样成分不变时,反应即达到平衡。预备实验反应平衡时间为 2 h,为确保完全平衡,正式实验中反应平衡时间定为 3 h。

表 3 预备实验条件

Table 3 Conditions for preliminary experiments

Basicity, R	$w(\text{CrO}_3)/\%$	T/K	$p(\text{O}_2)/\text{MPa}$
1.0	5	1 673	10 ⁻¹¹

2 分析与讨论

对预备实验平衡后的渣样进行化学分析发现,渣样中没有六价铬,由此确定其他条件下渣样平衡后只有二价和三价铬。直接分析出了各渣样中的全铬(以六价铬折算)、二价铬和三价铬的质量分数,

计算得到了二价和三价铬的摩尔分数之比及其对数值,图 1~4 所示为不同实验条件下的 $\lg[x(\text{Cr}^{2+})/x(\text{Cr}^{3+})]$ 与 $-\lg p(\text{O}_2)$ 的关系。

二价铬和三价铬之间的反应为



平衡常数

$$K = \frac{a(\text{CrO}_{1.5})}{a(\text{CrO})[p(\text{O}_2)]^{1/4}} = \frac{\gamma(\text{CrO}_{1.5})x(\text{CrO}_{1.5})}{\gamma(\text{CrO})x(\text{CrO})[p(\text{O}_2)]^{1/4}} \quad (2)$$

$$-\lg p(\text{O}_2) = 4\lg K - 4\lg \frac{\gamma(\text{CrO}_{1.5})}{\gamma(\text{CrO})} + 4\lg \frac{x(\text{CrO})}{x(\text{CrO}_{1.5})} \quad (3)$$

式中 a 为各氧化物的活度, γ 为各氧化物的活度系数。温度一定时, K 为常数;渣成分一定时,假定各氧化物的活度系数也为常数,则

$$-\lg p(\text{O}_2) = 4\lg \frac{x(\text{CrO})}{x(\text{CrO}_{1.5})} + A \quad (4)$$

可见,当温度和渣成分一定时, $-\lg p(\text{O}_2)$ 与 $\lg \frac{x(\text{CrO})}{x(\text{CrO}_{1.5})}$ 成线性关系,斜率为 4。由实验结果(图 1~4)可见, $\lg[x(\text{Cr}^{2+})/x(\text{Cr}^{3+})]$ 与 $-\lg p(\text{O}_2)$ 呈线性关系,且斜率接近于 1/4,与理论分析吻合很好。

2.1 碱度对 $x(\text{Cr}^{2+})/x(\text{Cr}^{3+})$ 的影响

比较图 1~4 可以发现,在温度和铬氧化物总量一定的情况下,碱度增加使 $x(\text{Cr}^{2+})/x(\text{Cr}^{3+})$ 值减小,即当碱度增加时,渣样中 CrO 的含量减少,铬氧化物形态趋向于高价氧化物,而碱度减小使低价氧化物更加稳定。

2.2 温度对 $x(\text{Cr}^{2+})/x(\text{Cr}^{3+})$ 的影响

一般而言,高价氧化物的还原过程为吸热反应,升高温度将使高价氧化物趋向于被还原成低价氧化物。本实验在对温度与 $x(\text{Cr}^{2+})/x(\text{Cr}^{3+})$ 之间的关系的研究中亦得出了相同的结论。由图 1 和 3 及 2 和 4 可见,温度的升高均使 $x(\text{Cr}^{2+})/x(\text{Cr}^{3+})$ 值增加,渣中低价铬氧化物的含量增加,说明升高温度促进高价铬向低价铬的还原。

2.3 渣中铬氧化物总量对 $x(\text{Cr}^{2+})/x(\text{Cr}^{3+})$ 的影响

由图 1~4 均可见,改变铬氧化物总量将使 $x(\text{Cr}^{2+})/x(\text{Cr}^{3+})$ 的值改变,且 $x(\text{Cr}^{2+})/x(\text{Cr}^{3+})$ 随铬氧化物总量的增加而增大,使得渣中低价铬氧

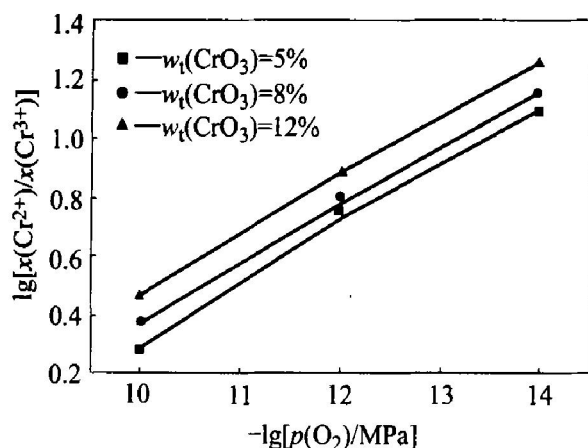


图 1 温度为 1 673 K、碱度为 0.6 时 CrO_3 含量不同的炉渣中 $\lg [x(\text{Cr}^{2+})/x(\text{Cr}^{3+})]$ 与 $-\lg p(\text{O}_2)$ 的关系

Fig. 1 Dependence of $\lg [x(\text{Cr}^{2+})/x(\text{Cr}^{3+})]$ on $-\lg p(\text{O}_2)$ for slags with basicity of 0.6 and various CrO_3 contents at 1 673 K

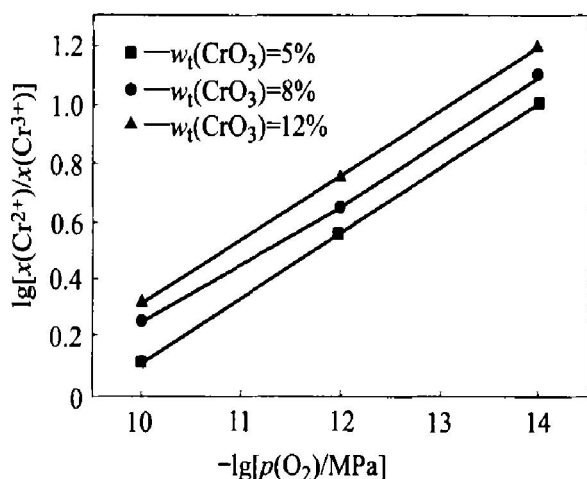


图 2 温度为 1 673 K、碱度为 1.0 时 CrO_3 含量不同的炉渣中 $\lg [x(\text{Cr}^{2+})/x(\text{Cr}^{3+})]$ 与 $-\lg p(\text{O}_2)$ 的关系

Fig. 2 Dependence of $\lg [x(\text{Cr}^{2+})/x(\text{Cr}^{3+})]$ on $-\lg p(\text{O}_2)$ for slags with basicity of 1.0 and various CrO_3 contents at 1 673 K
化物所占比例增加。

2.4 氧分压对铬渣中氧化物价态的影响

综合图 1~4 发现, 当碱度、温度和铬氧化物总量变化时, $\lg [x(\text{Cr}^{2+})/x(\text{Cr}^{3+})]$ 与 $-\lg p(\text{O}_2)$ 总保持线性关系, 且斜率总在 0.23~0.253 之间, 即 $\lg [x(\text{Cr}^{2+})/x(\text{Cr}^{3+})]$ 的值总随着氧分压的降低而增加, 而氧分压的降低意味着还原性气氛的增强, 所以还原性气氛越强, 铬氧化物越趋向于低价氧化物。与理论值 0.25 相比, 以上各图的斜率稍有误差, 这主要是由于有一些铬的非化学计量化合物存在造成的。

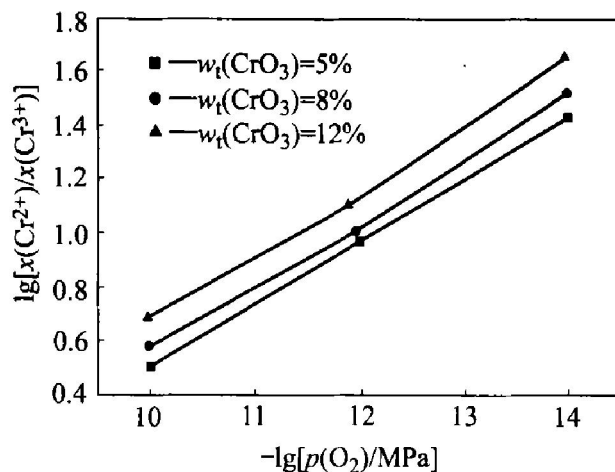


图 3 温度为 1 773 K、碱度为 0.6 时 CrO_3 含量不同的炉渣中 $\lg [x(\text{Cr}^{2+})/x(\text{Cr}^{3+})]$ 与 $-\lg p(\text{O}_2)$ 的关系

Fig. 3 Dependence of $\lg [x(\text{Cr}^{2+})/x(\text{Cr}^{3+})]$ on $-\lg p(\text{O}_2)$ for slags with basicity of 0.6 and various CrO_3 contents at 1 773 K

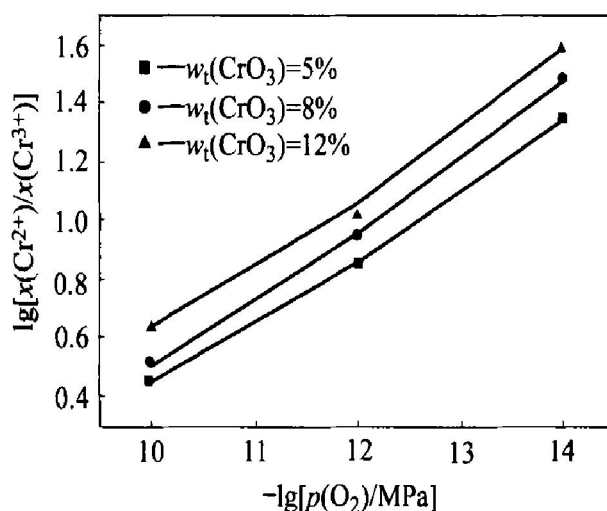


图 4 温度为 1 773 K、碱度为 1.0 时 CrO_3 含量不同的炉渣中 $\lg [x(\text{Cr}^{2+})/x(\text{Cr}^{3+})]$ 与 $-\lg p(\text{O}_2)$ 的关系

Fig. 4 Dependence of $\lg [x(\text{Cr}^{2+})/x(\text{Cr}^{3+})]$ on $-\lg p(\text{O}_2)$ for slags with basicity of 1.0 and various CrO_3 contents at 1 773 K

3 结论

在本文实验条件下, 铬渣中铬氧化物主要以 Cr^{2+} 形式存在, 基本没有 Cr^{6+} 。 $\lg [x(\text{Cr}^{2+})/x(\text{Cr}^{3+})]$ 与 $-\lg p(\text{O}_2)$ 保持线性关系, 且斜率在 1/4 左右, 与理论分析基本相符。碱度的增加使 $x(\text{Cr}^{2+})/x(\text{Cr}^{3+})$ 减小。氧分压的降低使 $x(\text{Cr}^{2+})/x(\text{Cr}^{3+})$ 明显增加, 温度升高促使 $x(\text{Cr}^{2+})/x$

(Cr^{3+}) 增加, 铬氧化物总量的增加使 $x(\text{Cr}^{2+})/x(\text{Cr}^{3+})$ 增大。

REFERENCES

- [1] 田顺宝. 无机材料化学[M]. 北京: 科学出版社, 1993. 54.
TIAN Shun-bao. Inorganic Materials Chemistry [M]. Beijing: Science Press, 1993. 54.
- [2] 周进华. 铁合金生产技术[M]. 北京: 科学出版社, 1991. 136.
ZHOU Jin-hua. Producing Technology for Ferroalloy [M]. Beijing: Science Press, 1991. 136.
- [3] Froberg V M G, Richter K. Reduction and oxidation equilibria between bivalent and trivalent chromium in molten CaO-SiO_2 -chromium [J]. Arch Eisenhüttenw, 1968, 39(3): 799 - 802.
- [4] Pretorius E B, Snellgrove R, Muan A. Oxidation state of chromium in $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CrO}_x\text{-SiO}_2$ melts under strongly reducing conditions at 1 500 °C [J]. J Am Ceram Soc, 1992, 75(6): 1378 - 1381.
- [5] Pretorius E B, Muan A. Activity-composition relations of chromium oxide in silicate melts at 1 500 °C under strongly reducing conditions [J]. J Am Ceram Soc, 1992, 75(6): 1364 - 1377.
- [6] Rankin W J, Biswas A K. Oxidation states of chromium in slag and chromium distribution in slag-metal systems at 1 600 °C [J]. Trans Inst Min Metall, 1978, 87(10): C60 - C70.
- [7] Meada M, Sano M. Thermodynamics of chromium oxide in molten $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ slags coexisting with solid carbon [J]. Tetsu to Hagane, 1982, 68(3): 759 - 766.
- [8] Glasser F P, Osborn E F. Phase equilibrium studies in the system $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [J]. J Am Ceram Soc, 1958, 41(3): 358 - 367.
- [9] Xiao Y P. Thermodynamic study on CrO containing slags [D]. Helsinki: Helsinki University of Technology, 1993.
- [10] Bolten B A, Sadoway D R. On binary $p-T$ phase diagrams [J]. Metall Trans B, 1983, 14B(2): 231 - 237.
- [11] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993. 466.
LIANG Ying-jiao, CHE Yin-chang. Thermodynamic Data Manual of Inorganic Matters [M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1993. 466.

Redox equilibrium between chromium oxides in $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Na}_2\text{O-CrO}_x$ molten slags

CHEN Si-hong¹, YANG Jian¹, XUE Xiang-xin¹, CHEN Ren¹, CUI Zhi-ying²

(1. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China;

2. Shenyang Central Gas Company, Shenyang 110015, China)

Abstract: The redox equilibrium between the chromium oxides in $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Na}_2\text{O-CrO}_x$ molten slags was studied by means of chemical equilibrium method at 1 673 and 1 773 K. The experimental results show that under the present experimental conditions, the chromium oxides exist mainly in the form of Cr^{2+} in the slags. $\lg[x(\text{Cr}^{2+})/x(\text{Cr}^{3+})]$ is linear with $-\lg p(\text{O}_2)$ and the slope is around 1/4, which is corresponding to the theoretical analysis. $x(\text{Cr}^{2+})/x(\text{Cr}^{3+})$ decreases with the increment of basicity of slag and oxygen partial pressure, while increases with the increment of temperature and total content of chromium oxides.

Keywords: slag containing chromium; chromium oxides; redox equilibrium

(编辑 吴家泉)